

## SLURRY COMPOSITION FOR CERAMIC GREEN SHEET

**Patent number:** JP10067567  
**Publication date:** 1998-03-10  
**Inventor:** KORI TOMOYUKI  
**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD  
**Classification:**  
**- International:** C04B35/632; C04B35/622; C08L29/14  
**- european:**  
**Application number:** JP19960224024 19960826  
**Priority number(s):** JP19960224024 19960826

### Abstract of JP10067567

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a slurry composition for a ceramic green sheet which can produce a green sheet of high quality capable of adjusting the sheet strength with no occurrence of large change in the viscosity of a mixture prepared by admixing a binder resin, a plasticizer and an organic solvent to a ceramic raw material powder. **SOLUTION:** This slurry composition for a ceramic green sheet is mainly composed of a ceramic raw material powder, a binder resin and an organic solvent. In this case, the binder resin comprises 2 or more kinds of polyvinyl butyral resins different in their hydroxyl group contents and the difference in hydroxyl group contents is  $\geq 10\text{mol}\%$  between the maximum and the minimum values and a solubility parameter of the organic solvent is 11.7-13.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67567

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/632			C 0 4 B 35/00	1 0 8
35/622			C 0 8 L 29/14	
C 0 8 L 29/14			C 0 4 B 35/00	D

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-224024

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 8 月26日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 郡 倅之

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業  
株式 会社内

(54) 【発明の名称】 セラミックグリーンシート用スラリー組成物

(57) 【要約】

【課題】 セラミック原料粉末にバインダー樹脂、可塑剤及び有機溶剤等を混合した混合物に大きな粘度変化を与えずにシート強度を調整でき、品質の高いグリーンシートを得ることのできるセラミックグリーンシート用スラリー組成物を提供する。

【解決手段】 セラミック原料粉末とバインダー樹脂と有機溶剤とを主成分とするセラミックグリーンシート用スラリー組成物であって、上記バインダー樹脂が水酸基含有量の異なる2種以上のポリビニルブチラール樹脂からなり、且つ、各ポリビニルブチラール樹脂中の水酸基含有量が最高のもものと最低のもとの差が10m o 1%以上であり、有機溶剤の溶解性パラメータが11.7~13のものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック原料粉末とバインダー樹脂と有機溶剤とを主成分とするセラミックグリーンシート用スラリー組成物であって、上記バインダー樹脂が水酸基含有量の異なる2種以上のポリビニルブチラール樹脂からなり、且つ、各ポリビニルブチラール樹脂中の水酸基含有量が最高のもとの最低のものとの差が10mol%以上であり、有機溶剤の溶解性パラメータが11.7～13のものであることを特徴とするセラミックグリーンシート用スラリー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はセラミックグリーンシート用スラリー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 セラミックグリーンシートはセラミック回路基板、積層セラミックコンデンサ等を製造する際に用いられるものであって、セラミックの原料粉末とバインダー樹脂、可塑剤及び有機溶剤等を混合してシート状に成形したものである。

【0003】 具体的には、バインダー樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に可塑剤、分散剤、消泡剤を添加した後、セラミック原料粉末を加え、ボールミル等の混合装置により均一に混合し、脱泡して一定粘度のセラミックスラリー組成物を作製する。このセラミックスラリー組成物をドクターブレード、3本ロールリバースコーター等を用いて、離型処理したポリエチレンテレフタレートフィルムまたはSUSプレート等の支持体面に流延する。

【0004】 セラミックグリーンシートは、上記支持体面に流延したセラミックスラリー組成物の溶剤分を加熱等の方法により蒸発乾燥させ、支持体から剥離して得られる厚み数 $\mu\text{m}$ で適度の強度と柔軟性を有するものである。

【0005】 特に、積層セラミックコンデンサを製造する場合は、上記セラミックグリーンシート上に内部電極となる導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を得る。この積層体を焼成して得たセラミック焼結体の端面に外部電極を焼結する。

【0006】 バインダー樹脂としてポリビニルブチラール樹脂を用いる場合、適度な強度と溶液粘度を調整するために重合度や組成が最適な樹脂を選定する。その際、通常は1種類のポリビニルブチラール樹脂が使用される（例えば特開平7-201652号公報に記載のもの）が、場合によっては重合度の異なる2種類の樹脂を混合して最適な強度と粘度を選択することも知られている（特開平3-170360号公報に記載のもの）。

【0007】 ここで使用する有機溶剤は、ポリビニルブチラール樹脂を良好に分散溶解する混合溶媒、例えば、エタノール／トルエン、エタノール／キシレン、エタノール／ブタノール／トリクレン等の極性度合い（溶解性パラメータ）が異なり、しかも蒸発速度が異なるものが使用されている。

【0008】 上記のように沸点が異なる混合溶媒を用いてセラミックスラリーを調整したものは、溶解したポリビニルブチラール樹脂の分散状態がシートの乾燥中に変化することにより、2種類のポリビニルブチラール樹脂のうち的一方が凝集を起こしてシートの密度や強度が低下したり、ポアー（内部欠陥）が発生する。ポアーが発生すると絶縁抵抗が劣化して破壊電圧が低下するなどの問題が生じる。

10

【0009】 セラミックコンデンサー用のグリーンシートは、昨今コンデンサーの容量アップのため誘電体層の薄膜化が進んでおり、このためグリーンシートの薄膜化が要望されている。グリーンシートの厚みを薄くすると、従来よりも更にシートの強度を高くする必要がある。上記いずれの公報に記載されているシート強度の調整方法によると、重合度の高いポリビニルブチラール樹脂を使用する必要があり、このためスラリー組成物の粘度が上昇して流延塗工中に空気を巻き込んでシートに微細な孔が発生するという問題があった。

20

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来の問題点を解消し、セラミック原料粉末にバインダー樹脂、可塑剤及び有機溶剤等を混合した混合物に大きな粘度変化を与えずにシート強度を調整でき、品質の高いグリーンシートを得ることのできるセラミックグリーンシート用スラリー組成物を提供することを目的とする。

## 【0011】

30

【課題を解決するための手段】 本発明セラミックグリーンシート用スラリー組成物は、セラミック原料粉末とバインダー樹脂と有機溶剤とを主成分とするセラミックグリーンシート用スラリー組成物であって、上記バインダー樹脂が水酸基含有量の異なる2種以上のポリビニルブチラール樹脂からなり、且つ、各ポリビニルブチラール樹脂中の水酸基含有量が最高のもとの最低のものとの差が10mol%以上であり、有機溶剤の溶解性パラメータが11.7～13のものであることを特徴とするものである。

40

【0012】 本発明は、1種の溶剤または極性度合いが同程度で蒸発速度もしくは沸点が異なる2種以上の溶剤を使用することにより、溶液の粘度を大きく変化させることなく、ポリビニルブチラール樹脂の異常な凝集が発生することなく、シートの密度や強度が良好でポアーの少ないセラミックグリーンシートが得られることを見出したものである。

【0013】 本発明において、組み合わせて用いられる水酸基含有量の異なる2種以上のポリビニルブチラール樹脂は、水酸基含有量が最高のもとの最低のものとの差が10mol%以上であれば特に限定されるものではな

50

い。例えば、水酸基含有量の少ないものとしては一般に15～25mol%のものが用いられ、水酸基含有量の多いものとしては25～40mol%のものが好ましい。水酸基含有量の差が10mol%未満の場合はグリーンシートの強度や密度の大幅な向上は見られない。

【0014】上記水酸基含有量の異なる2種類以上のポリビニルブチラル樹脂を混合する割合も特に制限はなく、必要に応じて適宜選定すればよいが、一方のポリビニルブチラル樹脂の比率が10～90%であることが好ましい。

【0015】上記ポリビニルブチラル樹脂の重合度は一般に200～4000のものが使用されることが多く、必要に応じて最適粘度が得られるものを選定すればよい。また、ポリビニルブチラル樹脂の残存アセチル基の量は一般に0.5～20mol%のものが使用されるが、特に制限されるものではない。

【0016】本発明において使用される溶剤は、水酸基含有量の異なる上記ポリビニルブチラル樹脂を溶解し、溶解性パラメータが11.7～13のものであれば特に限定されず、例えば、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、酢酸、ピリジン等が単独または混合して用いられる。

【0017】上記溶解性パラメータが11.7～13の範囲を外れると、ポリビニルブチラル樹脂の溶解範囲外となるため、ポリビニルブチラル樹脂の溶解性が低下する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明のセラミックグリーンシート用スラリー組成物の実施例を説明する。

(実施例1～7) セラミック原料粉末としてチタン酸バリウム系の微粉末100gに、バインダー樹脂として表

1に示す水酸基量の異なる2種類のポリビニルブチラル樹脂を重量比で1:1で混合したものを10g添加し、表1に示す溶剤130gと、可塑剤としてジブチルフタレート(DBP)を2g添加し、ボールミルにより48時間混練してセラミックグリーンシート用スラリー組成物を得た。

#### セラミックグリーンシートの作製

上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物を離型処理したポリエステルフィルム上に流延し、常温で30分間風乾したのち、熱風乾燥器で約80℃で1時間乾燥して厚み約20μmのグリーンシートを得た。

【0019】(比較例1～4) 表1に示す重合度である1種類のポリビニルブチラル樹脂を用いた以外は実施例1～5と同様にしてセラミックグリーンシートを得た。

【0020】(比較例5、6) 表1に示すように、重合度は異なるが水酸基含有量が等しい2種類のポリビニルブチラル樹脂を用いた以外は実施例5と同様にしてセラミックグリーンシートを得た。

【0021】(比較例7、8) 表1に示すように、水酸基含有量の異なる2種類のポリビニルブチラル樹脂を用い、溶解性パラメータが8.9と8.4という低い値の溶剤を混合した混合溶剤を用いた以外は実施例4と同様にしてセラミックグリーンシートを得た。

#### 【0022】(1) シート強度の測定

引張り速度10mm/minで20℃における破断時の応力を測定した(島津オートグラフ使用)。

#### (2) グリーンシート中のポアーの調査

10cm×10cmの大きさの試験片に下から光を当て、透過する光により肉眼でポアーの数を数えた。以上の結果を表1に示した。

【0023】

【表1】

		ポリビニルブチラール樹脂			溶 剤		グリーンシート	
		水酸基含有量 重合度 (mol%) 差			種類	溶解度 パラメータ	強度 (g/cm)	疵-数 (個/100cm <sup>2</sup> )
実 施 例	1	A 350 B 350	22 35	13	n-プロピル	11.9	10	0
	2	A 800 B 800	22 33	11	n-プロピル	11.9	20	0
	3	A 350 B 350	20 35	15	n-プロピル	11.9	13	0
	4	A 800 B 800	19 34	15	n-プロピル	11.9	25	1
	5	A 350 B 800	20 34	14	n-プロピル	11.9	18	0
	6	A 350 B 350	20 35	15	エタノール	12.7	14	0
	7	A 800 B 800	19 34	15	エタノール	12.7	27	1
比 較 例	1	350	22	—	n-プロピル	11.9	8	0
	2	350	35	—	n-プロピル	11.9	6	0
	3	800	22	—	n-プロピル	11.9	13	0
	4	800	33	—	n-プロピル	11.9	16	0
	5	A 350 B 800	34 34	—	n-プロピル	11.9	16	1
	6	A 350 B 800	20 20	—	n-プロピル	11.9	10	0
	7	A 800 B 800	19 34	15	エタノール /トキシ	12.7 /8.9	19	5
	8	A 800 B 800	19 34	15	エタノール /MIBK	12.7 /8.4	17	8

【0024】表1により以下のことが明らかである。

(1) 同一重合度ならば、水酸基含有量が異なるポリビニルブチラール樹脂を混合した方が高いシート強度が得られる（比較例1、2に対して実施例1、3；比較例3、4に対して実施例2、4）。

【0025】(2) また、重合度が異なる2種類のポリビニルブチラール樹脂の組合せでも水酸基含有量が異なるポリビニルブチラール樹脂を用いた方が高いシート強度が得られる（比較例5、6に対して実施例5）。

【0026】(3) また、重合度が同じ2種類のポリビニルブチラール樹脂でも水酸基含有量が異なるものであれ

ば高いシート強度が得られる（実施例6、7）。

【0027】(4) 更に、2種類のポリビニルブチラール樹脂の水酸基含有量が異なっても、溶解性パラメータが11.6よりも低い溶剤を含む混合溶剤を使用するとシートにポアーが発生し易い（比較例7、8）。

【0028】

【発明の効果】本発明セラミックグリーンシート用スラリー組成物は以上の構成であるから、これを用いて厚みが薄くてもシート強度が高く、ポアーの殆どないセラミックグリーンシートを得ることができる。